

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-068829

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/20
C04B 35/04
C04B 35/443
C04B 35/46
H01B 3/00
H01B 3/12
// H01G 4/12

(21)Application number : 2000-252969

(71)Applicant : JAPAN FINE CERAMICS CENTER
NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.2000

(72)Inventor : ANDO MIGIWA
HIGASHIDA YUTAKA

(54) PORCELAIN AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide porcelain low in dielectric loss in the microwave region.

SOLUTION: This porcelain is obtained by sintering a material containing forsterite, calcium titanate and magnesia and/or magnesia releasing component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-68829

(P 2002-68829 A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002. 3. 8)

(51) Int. Cl. 7		識別記号	F I	テーマコード* (参考)	
C 0 4 B	35/20		C 0 4 B	35/20	4G030
	35/04			35/46	E 4G031
	35/443		H 0 1 B	3/00	H 5E001
	35/46			3/12	3 0 4 5G303
H 0 1 B	3/00			3 3 3	
		審査請求 未請求 請求項の数 6	O L	(全 8 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2000-252969 (P2000-252969)				
(22) 出願日	平成12年8月23日 (2000. 8. 23)				
(71) 出願人	000173522 財団法人ファインセラミックスセンター 愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号				
(71) 出願人	000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号				
(72) 発明者	安藤 汀 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日 本特殊陶業株式会社内				
(74) 代理人	100064344 弁理士 岡田 英彦 (外3名)				
					最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁器および磁器の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マイクロ波領域において低誘電損失の磁器を提供する。

【解決手段】 フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分とを含む材料を焼成して磁器を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分とを含む材料を焼成する、磁器の製造方法。

【請求項 2】 フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分と、さらに、アルミナを含む材料を焼成する、磁器の製造方法。

【請求項 3】 アルミナに対する、マグネシア及びマグネシア遊離性成分から得られるマグネシアの総量のモル比が 1 を超えて 5 以下である、請求項 2 記載の磁器の製造方法。

【請求項 4】 フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分と、さらに、スピネルとを含む材料を焼成する、磁器の製造方法。

【請求項 5】 フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、スピネル遊離性成分とを含む材料を焼成する、磁器の製造方法。

【請求項 6】 フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシア及び／又はスピネルとを含む磁器であって、回折角 (2θ) が $27^\circ \sim 28^\circ$ の範囲に生じる結晶性物質の回折ピークのピーク強度が、回折角 (2θ) が $35^\circ \sim 37^\circ$ に生じるフォルステライトの主回折ピークのピーク強度の 6% 以下である磁器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高周波特性に優れ、電子通信機器等の高周波デバイスに適用する磁器及びそのような磁器の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高周波特性に優れる磁器組成物として、フォルステライト磁器組成物が知られている。フォルステライトは、 MgO と SiO_2 の反応生成物より構成されている。かかるフォルステライトにおいて、原料粉末における不純物量を規制し、粉末の粒度を制御することにより、フォルステライトの、高周波領域における誘電損失を小さくする技術が開発されている（特開平 5-262562 号公報）。かかるフォルステライトにおいては、 $\tan \delta$ は、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ の領域にある。

【0003】 しかしながら、例えば、情報伝送量の増大に対応するためには、高速通信技術の開発の要請が高まっている。通信の高速化には、高周波デバイス材料が、信号を遅延・減衰させないように、低誘電率及び低誘電損失であることが望まれる。また、通信周波数帯の細分化に対応して、通信周波数の精密化・安定化も望まれている。このためには、誘電率の温度依存性を小さくすることが重要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明では、

マイクロ波領域において低誘電損失の磁器を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、フォルステライトを含め、他の化合物を配合した材料の焼成物の低誘電損失につき検討し、チタン酸カルシウム、さらに、マグネシアを配合することにより、低誘電損失の磁器が得られることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明は、フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分とを含む材料を焼成する、磁器の製造方法を提供する。本明細書において、マグネシア遊離性成分とは、マグネシウム元素を含む成分（ただし、マグネシアを除く。）であって、前記材料の焼成時にマグネシアを生成する成分を意味する。

【0006】 また、フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分と、さらに、アルミナを含む材料を焼成する、磁器の製造方法も提供する。また、この製造方法において、アルミナに対する、マグネシア及びマグネシア遊離性成分から得られるマグネシアの総量のモル比が 1 を超えて 5 以下である、磁器の製造方法も提供する。

【0007】 また、本発明は、フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分と、さらに、スピネルを含む材料を焼成する、磁器の製造方法を提供する。さらに、本発明は、フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、スピネル遊離性成分とを含む材料を焼成する、磁器の製造方法も提供する。本明細書において、スピネル遊離性成分とは、マグネシウム元素及び／又はアルミニウム元素を含む一以上の成分（ただし、スピネルを除く。）であって、前記材料の焼成時にすなわち、スピネルを生成する成分を意味する。

【0008】 これらの方法によれば、低誘電損失、特に、マイクロ波領域において低誘電損失の磁器を得ることができる。

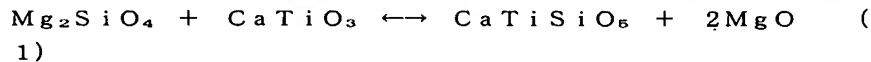
【0009】 また、本発明は、フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシア及び／又はスピネルとを含む磁器であって、回折角 (2θ) が $27^\circ \sim 28^\circ$ の範囲に生じる結晶性物質の回折ピークのピーク強度が、回折角 (2θ) が $35^\circ \sim 37^\circ$ に生じるフォルステライトの主回折ピークのピーク強度の 6% 以下である磁器も提供する。

【0010】

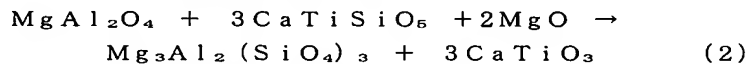
【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。本発明の磁器の製造方法は、（1）フォルステライト (Mg_2SiO_4)、チタン酸カルシウム ($CaTiO_3$)、マグネシア (MgO) および／またはマグネシア遊離性成分を含む材料を焼成する方法であり、あるいは、（2）フォルステライト、チタン酸カル

シウム、スピネル (MgAl_2O_4) および/またはスピネル遊離性成分を含む材料を焼成する方法であり、さらに、(3) フォルステライト、チタン酸カルシウム、マグネシアおよび/またはマグネシア遊離性成分、スピネルおよび/またはスピネル遊離性成分を含む材料を焼成する方法である。

【0011】これらの発明方法は、以下の知見に基づいてなされている。すなわち、(1) フォルステライトにチタン酸カルシウムを配合して焼成すると、反応生成物として、焼成体中にタイタナイト (CaTiSiO_5) が生成し、このタイタナイトにより、誘電損失が増大すること、および(2) 焼成体中のタイタナイト量を抑制*



【0012】また、第2の手段は、焼成時に生成したタイタナイトを焼成中に分解させることである。具体的には、焼成時にスピネルを存在させて、タイタナイトを分解あるいは消費させて新たな反応生成物を生成させることにより、焼成体中のタイタナイト量を抑制できる。こ※



【0013】以下、本発明方法に使用する焼成用材料の組成の原料粉末について説明する。本発明方法において用いるフォルステライトは、特に、従来公知の方法によって得られるフォルステライトであればよく、フォルステライトの由来や製造方法は特に限定しない。例えば、天然鉱物原料、あるいは酸化物系原料である MgO と SiO_2 から合成することにより得られる。いずれの原料においても、 Al_2O_3 や、 CaO 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 等の不純物の存在を排除しないが、このような不純物量が制御されていることが好ましい。 Al_2O_3 が 0.10% 以下、 CaO が 0.05% 以下、 Fe_2O_3 が 0.05% 以下、 ZrO_2 が 0.40% 以下、さらに、その他の不純物が 0.01% 以下であることが好ましい。なお、製造工程において、かかる不純物の種類及び含量が制御されることが好ましい。

【0014】フォルステライト粉末は、例えば、固相法によって得ることができる。具体的には、 MgO 粉末と SiO_2 粉末とを、モル比が 2:1 となるように採取し、ウレタンボールを用いてボールミルにより混合する。混合は、好ましくは 20 時間以上とする。次いで、混合物を 100℃ で 24 時間乾燥して、原料混合物とする。この原料混合物を 1200℃ で仮焼してフォルステライトを合成する。このフォルステライトをジルコニアボールを用いて蒸留水中で 24 時間粉碎し、その後、100℃ で 24 時間乾燥してフォルステライト粉末とする。フォルステライト粉末は、平均粒径が 3 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは、1.5 μm 以下である。また、粉末を構成する粒子のうち、1 μm 以下の粒子の含量が 50% 以上であることが好ましい。な

*することで、誘電損失の増大を抑制できること、を見いだしたことによる。必ずしも理論的には明らかでないが、フォルステライトとチタン酸カルシウムとを含む材料を焼成して得られる焼成体中のタイタナイト量を抑制する手段として、以下の2つの手段を見いだした。第1の手段は、焼成時における、タイタナイト生成反応(可逆反応であることが発明者らにより確認されている。)を抑制することである。具体的には、焼成時にマグネシアを存在させて当該生成反応を抑制することにより、焼成体中のタイタナイトを抑制できる。このことは、以下に示す式(1)が可逆反応であることから導かれる。なお、本発明は当該理論に拘束されるものではない。

※のことは、以下に示す式(2)により、タイタナイトが消費され、パイロープ ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) が生成することによって導かれる。なお、本発明は、当該理論に拘束されるものではない。

お、上記した固相法によるフォルステライト粉末の合成工程の各工程において、従来公知の他の手段を用いることができる。

【0015】チタン酸カルシウムの由来や製造方法も特に限定しない。チタン酸カルシウムについての従来公知の各種合成方法をそれぞれ使用することができる。なお、純度や粉末の場合の粒径は制御されていることが好ましい。例えば、純度は 99% 以上であることが好ましく、粒径は 5 μm 以下であることが好ましい。

【0016】マグネシアについても、その由来や製造方法は特に限定しないが、純度や粉末の粒径は制御されていることが好ましい。例えば、平均粒径が 1 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.6 μm 以下である。純度は 99.5% 以上であることが好ましく、より好ましくは、99.9% 以上である。本発明におけるマグネシア遊離性成分がマグネシアを焼成時に生成する反応は、分解反応でもよく、また、2種類以上のマグネシア遊離成分からの生成反応を経ることによってもよいし、これらの双方によりマグネシアが生成されてもよい。また、本発明方法における焼成温度(1100℃～1600℃)を考慮すると、500℃～1000℃において、マグネシアを生成する物質や組成が好ましい。かかるマグネシア遊離性成分としては、例えば、乳酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、チタン酸マグネシウム等がある。このうち、乳酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等を好ましく使用でき、さらに好ましくは、炭酸マグネシウムである。マグネシア遊離性成分についても、それに含まれる物質の純度や粒径、さらにはその由来や製造方法を限

定するものではないが、純度や粒径は制御されていることが好ましい。例えば、純度は、99%以上であることが好ましい。粒径は1 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以下であることがより好ましい。

【0017】スピネルの由来や製造方法も特に限定しない。スピネルについての従来公知の各種合成方法をそれぞれ使用することができる。なお、純度や粉末の場合の粒径は制御されていることが好ましい。粉末の粒径は、例えば、0.5 μm 以下であることが好ましい。純度は、99%以上が好ましく、より好ましくは99.5%以上である。本発明におけるスピネル遊離性成分がスピネルを焼成時に生成する反応は、分解反応でもよく、また、2種以上の物質からの生成反応を経ることによってもよいし、これらの双方であってもよい。かかるスピネル遊離性成分としては、マグネシウム含有成分とアルミニウム含有成分との組合せを用いることができる。マグネシウム含有成分としては、マグネシア、水酸化マグネシウム、乳酸マグネシウム等を用いることができ、アルミニウム含有成分としては、例えば、アルミナ、水酸化アルミニウム、乳酸アルミニウム等を用いることができる。スピネル遊離性成分としては、これらのマグネシウム含有成分とアルミニウム含有成分から、それぞれ1種類あるいは2種類以上を組み合わせることができる。スピネル遊離性成分を構成する組合せは、具体的には、マグネシアとアルミナとの組合せや、水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムとの組合せ、あるいは乳酸マグネシウムと乳酸アルミニウムとの組合せ等がある。スピネル遊離性成分についても、それに含まれる成分の純度や粒径、さらにはその由来や製造方法を限定するものではないが、純度や粒径は制御されていることが好ましい。例えば、純度は99%以上であることが好ましい。粒径は1 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは0.5 μm 以下である。

【0018】以下、フォルステライト、チタン酸カルシウム、マグネシアおよび/またはマグネシア遊離性成分を含む材料を焼成する方法について、説明する。フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアおよび/またはマグネシア遊離性成分とを配合して焼成用材料を調製する場合、特に限定しないが、フォルステライトとチタン酸カルシウムに対して、誘電損失が低減するのに有効な量のマグネシアを添加することが好ましい。また、マグネシア遊離性成分は、かかる有効量のマグネシアを得るのに十分量を添加することが好ましい。

【0019】具体的には、焼成用材料におけるフォルステライトとチタン酸カルシウムとマグネシアとのモル比が、これら3成分の合計を100モル%としたときに、フォルステライト24モル%~84モル%、チタン酸カルシウム5モル%~40モル%、マグネシア3モル%~71モル%となるように調合することが好ましい。この配合範囲内において焼成した磁器では、 5×10^{-4} 以下の誘電損失を得られやすいからである。より好ましくは、フォルステライト24モル%~84モル%、チタン酸カルシウム13モル%~40モル%、マグネシア3モル%~59モル%である。当該配合範囲は、これら3成分系組成図である図1において、区画されて斜線が施された領域として示されている。この配合範囲内で焼成した磁器では、 5×10^{-4} 以下の誘電損失が得られやすく、かつ、比誘電率の温度係数も、 $-70 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以上 $+40 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下となりやすいからである。より好ましくは、表1に示す組成点1~4の点を直線で結んで包囲される領域内（組成点1~4およびこれらの点を結ぶ直線上の点を含む）の配合範囲内で調合することが好ましい。当該配合範囲は、図1において、太線内で示されている。

【表1】

組 成	調 合 組 成 (mol %)			$\tan \delta$ (23GHz) $\times 10^{-4}$	TC ϵ ppm/°C	焼成 温度 °C
	フォルス テライト	チタン酸 カルシウム	マグネシア			
1	84	13	3	2.8	+ 31	1320
2	28	13	59	3.2	+ 35	1350
3	24	40	36	3.6	- 66	1330
4	57	40	3	3.8	- 52	1240
5	50	25	25	3.3	- 27	1310
6	100	0	0	1.1	+118	1400
7	24	5	71	3.5	+ 79	1380
8	10	50	40	5.9	-78	1220
9	50	50	0	6.8	-87	1140

【0020】また、フォルステライト、チタン酸カルシウム、スピネルおよび／またはスピネル遊離性成分を配合して焼成用材料を調製する場合、特に限定しないが、フォルステライトとチタン酸カルシウムに対して、誘電損失を低減するのに有効な量のスピネルを添加することが好ましい。また、スピネル遊離性成分は、かかる有効量のスピネルを得るのに十分な量を添加することが好ましい。特に限定しないが、焼成用材料におけるフォルステライトとチタン酸カルシウムとスピネルとのモル比が、フォルステライト35モル%～88モル%、チタン酸カルシウム4モル%～35モル%、スピネル3モル%～30モル%となるように調合することが好ましい。この配合範囲内において焼成した磁器では、 5×10^{-4} 以下の誘電損失を得られやすいからである。

【0021】また、スピネル遊離性成分として、マグネシアとアルミナとを用いる場合、 Al_2O_3 に対するMgOのモル比が、1を超えて5以下であることが好ましい。過剰なMgOが式(2)で表される反応におけるMgO供給源として、又当該反応を右方へ推進させる駆動力として作用するからである。

【0022】さらに、フォルステライトと、チタン酸カ

ルシウムと、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分と、スピネルおよび／またはスピネル遊離性成分とを配合して焼成用材料を調製することもできる。かかる焼成用材料を焼成すると、焼成時に存在するマグネシアにより、タイタナイトの生成が抑制されるとともに、焼成時に存在するスピネルにより、生成したタイタナイトも分解消費される。かかる焼成用材料を調合する場合においては、フォルステライトとチタン酸カルシウムに対して、誘電損失を低減するのに有効な量のマグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分と、スピネルおよび／またはスピネル遊離性成分とを配合することが好ましい。具体的には、フォルステライト40モル%～90モル%、チタン酸カルシウム3モル%～30モル%、スピネル2モル%～35モル%、マグネシア1モル%～40モル%となるように配合することが好ましい。

【0023】各焼成用材料には、上記した主要構成要素以外に、必要に応じて、各種添加物を添加することもできる。成形して焼成する場合には、有機系バインダー等が添加される。均一な混合物を得るには、ボールミル粉砕等の従来公知の各種方法を用いることができる。また、この焼成用材料を粉末化する場合には、ボールミル

粉碎等を経たエマルジョンが、凍結乾燥、自然乾燥、マイクロ波乾燥、噴霧乾燥等される。

【0024】焼成用材料が、適当な成形手段により所望の形状に成形され、焼成されることにより、焼結磁器組成物が得られる。焼成に先だて、乾燥、あるいはバインダー等を除去する、脱脂処理が行われる。ついで、焼結される。焼結は、組成に応じて適切な温度及び時間で実施される。好ましい焼結温度は、 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは、 $1150^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ である。

【0025】得られた焼成体においては、優れた誘電損失及び／又は制御された誘電率の温度係数の磁器組成物が得られる。磁器組成物は、成形体でもよく、また、粉末であってもよい。具体的には、周波数 (GHz) / 誘電体損失 ($\tan \delta$) が 20, 000 以上である磁器組成物である。ここで、周波数 (GHz) / 誘電体損失 ($\tan \delta$) は、以下、 Qf 値ともいう。さらに好ましくは、 Qf 値が、38, 000 以上であり、より好ましくは、57, 000 以上である。より具体的には、23 GHz における誘電体損失が 10×10^{-4} 以下、より好ましくは、 6×10^{-4} 以下、さらに好ましくは、 5×10^{-4} 以下となる。また、誘電率の温度係数が $-100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $+50 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは、 $-70 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $+40 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下となる。

【0026】誘電率の温度係数は、誘電体共振器法 (具体的には、誘電体共振器法 JIS R1627-1996) によって測定される。また、測定温度範囲は、誘電体の使用温度範囲内において求めるのが好ましい。具体的には、 $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、より具体的には 27°C から 80°C の範囲である。 Qf 値は、誘電体損失と、その誘電体損失を測定した周波数 (GHz) から求めることができる。具体的には、誘電体共振器法 JIS R1627-1996 によって測定される。本発明の磁器組成物においては、 $20 \text{ GHz}\sim 60 \text{ GHz}$ の範囲での Qf 値であることが好ましい。

【0027】さらに、得られた磁器につき、X線回折分析 ($\text{CuK}\alpha$ 、特性X線: 1.54 \AA) を行くと、フォーステライトとチタン酸カルシウムとを主要構成要素として含む磁器組成物にあっては、回折角 (2θ) が $27^{\circ}\sim 28^{\circ}$ (より具体的には、 $27.4^{\circ}\sim 27.7^{\circ}$) の範囲に生じる結晶性物質 (具体的にはタイタナイト) の回折ピーク (以下、反応生成物ピークという。) が観察される。この反応生成物ピークの、フォーステライト結晶の主回折ピーク ($35^{\circ}\sim 37^{\circ}$ 、より具体的には、 $36.4^{\circ}\sim 36.9^{\circ}$) に対する相対強度が 6% 以下であることが好ましい。かかる相対強度が 6% 以下であると、誘電損失の増大を抑制できる。より好ましくは、かかる相対強度が 4% 以下である。

【0028】なお、本発明によって得られる磁器は、これらの主要構成要素の存在、および／または、焼成用材

料に調合される主要構成要素に含まれる成分元素の酸化物換算値 (モル%) によって特徴付けることができる。かかる酸化物換算値は、前記主要構成要素、すなわち、フォーステライト、チタン酸カルシウム、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分、スピネルおよび／またはスピネル遊離性成分の成分金属元素を酸化物として換算することによって得られる。

【0029】以上説明したことから、本発明は以下の態様を探ることもできる。

10 (1) 焼成用材料の組成が、フォーステライトとチタン酸カルシウムとマグネシアとのモル比が、フォーステライト 24 モル% \sim 80 モル%、チタン酸カルシウム 5 モル% \sim 40 モル%、マグネシア 3 モル% \sim 71 モル%となるように、フォーステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分とを含む材料を焼成する、磁器の製造方法。

(2) 焼成用材料の組成が、フォーステライトとチタン酸カルシウムとスピネルとのモル比が、フォーステライト 35 モル% \sim 88 モル%、チタン酸カルシウム 4 モル% \sim 35 モル%、スピネル 3 モル% \sim 30 モル%となるように、フォーステライトと、チタン酸カルシウムと、スピネルとを含む材料を焼成する、磁器の製造方法。

(3) 焼成用材料の組成が、フォーステライト 40 モル% \sim 90 モル%、チタン酸カルシウム 3 モル% \sim 30 モル%、スピネル 2 モル% \sim 35 モル%、マグネシア 1 モル% \sim 40 モル%となるように、フォーステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアおよび／またはマグネシア遊離性成分と、さらに、スピネルとを含む材料を焼成する、磁器の製造方法。

30 【0030】

【実施例】以下、本発明を具現化した実施例について説明する。まず、原料粉末の合成について説明する。なお、マグネシアは、試薬特級、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の市販品を用いた。

1) フォーステライトの合成

酸化珪素 (SiO_2 : 純度 99.8%, 粒径 $0.8 \mu\text{m}$ 市販品) 42.74 g と酸化マグネシウム (MgO : 純度 99.99%, 粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 市販品) 57.30 g とを量り採り、径 15 mm の鉄芯入りポリウレタン球石 95 個と脱イオン水 350 ml と共に容積 1000 ml のポリエチレン瓶に入れ、72 rpm で 48 時間ボールミル混合した。こうして得られたスラリーをとおして凍結乾燥して乾燥粉末を得た。この乾燥粉末を、純度 99.9% のアルミナ磁器坩堝に入れ、 1170°C で 3 時間、大気雰囲気中で仮焼し、フォーステライトを合成した。

【0031】2) チタン酸カルシウムの合成

炭酸カルシウム (試薬特級、粒径 $3 \mu\text{m}$) 55.62 g と酸化チタン (試薬特級、粒径 $0.5 \mu\text{m}$) 44.39 g とを量り採り、径 10 mm のジルコニア球石 1040 g

と、脱イオン水 200 ml と共に容積 1000 ml のポリエチレン瓶に入れ、40 rpm で 48 時間ボールミル混合した。こうして得られたスラリーを凍結乾燥して乾燥粉末を得た。この乾燥粉末を、純度 99.9% のアルミナ磁器増埴に入れ、1400℃で 3 時間、大気雰囲気中で仮焼し、チタン酸カルシウムを合成した。

【0032】3) 調合、成形、焼成

フォルステライトと、チタン酸カルシウムと、マグネシアとの三成分について、表 1 に示す組成 1～9 のモル% で焼成用材料を調製し、凍結乾燥して素地を調製し、成形し、焼成し、各組成に基づく磁器を得た。すなわち、各組成の焼成用材料を 100 g 採取し、200 ml の脱イオン水を添加した後、径 10 mm のジルコニア球石 1040 g とともに、容積 1000 ml のポリエチレン容器を用いて、40 rpm で 48 時間、湿式ボールミル混合した。さらに、ポリビニルアルコールを 1 重量% を添加して 1 時間混合した後、凍結乾燥し、60 メッシュの篩に通して素地とした。この各組成の素地を、直径 15 mm × 厚さ 10 mm の円柱体に、金型プレス成型（圧力 300 kg/cm²）で成形し、さらに、3000 kg/cm² で静水圧加圧した上で、大気雰囲気中で表 1 に示す各温度で焼成し、焼結体を得た。なお、脱脂は、400℃、6 時間とした。

【0033】得られた各磁器につき、所定の形状（直径 6 mm × 厚さ 3 mm の円柱体）に切削加工し、誘電損失 $\tan \delta$ (23 GHz) と誘電率の温度係数を測定した。さらに、誘電損失の値から、Q f 値を求めた。誘電損失及び誘電率の温度係数は、誘電体共振器法 JIS R 1627-1996 に基づいて測定した。誘電率の温度

係数は、試料を所定の各温度に制御した恒温槽内にセットして各温度（27℃、45℃、63℃、80℃）での誘電率を測定し、（誘電率-温度）の直線を求め、この勾配から算出した。また、得られた各磁器につき、粉末 X 線回折パターン（Cu K α 、特性 X 線：1.54 Å）を得た。

【0034】表 1 に、焼成用材料における主要構成要素のモル%、誘電損失（23 GHz）及び誘電率の温度係数を併せて示す。

【0035】これらの結果によれば、組成 1～7 において、 5×10^{-4} 以下の誘電損失（Q f 値としては、46000 以上）が得られた。また、組成 1～5 では、誘電率の温度係数は、 $-70 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim +40 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であった。

【0036】X 線回折結果からは、組成 1～5 では、 2θ が $27^\circ \sim 28^\circ$ のタイタナイトの回折ピークのフォルステライト結晶の主回折ピーク（ 2θ が $35^\circ \sim 37^\circ$ ）に対する相対強度が、いずれも 6% 以下であった。以上の結果から、この未知結晶物質の回折ピークのフォルステライトの回折ピークに対する相対強度を 6% 以下、好ましくは、4% 以下に制御することにより、良好な誘電損失及び誘電率の温度係数が得られることがわかった。

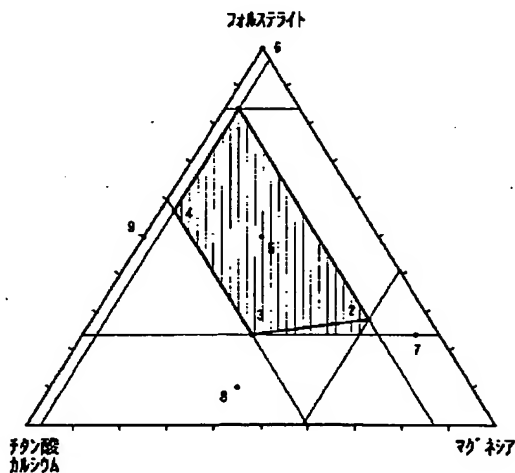
【0037】

【発明の効果】この発明によれば、低誘電損失の磁器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】フォルステライト、チタン酸カルシウム、マグネシアの三成分系組成図を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 B 3/12	3 0 4	H 0 1 G 4/12	4 1 5
	3 3 3	C 0 4 B 35/04	Z
// H 0 1 G 4/12	4 1 5	35/44	1 0 1

(72) 発明者 東田 豊
愛知県名古屋市中区六野二丁目 4 番 1 号
財団法人ファインセラミックスセンター
内

F ターム (参考) 4G030 AA07 AA08 AA16 AA37 BA09
CA01
4G031 AA03 AA04 AA11 AA30 BA09
CA01
5E001 AH09 AJ02
5G303 AA10 AB06 AB07 AB08 AB11
BA12 CA01 CB01 CB06 CB17
CB30 CB35 DA05